Über ein neues Verfahren zur Darstellung von α-alkylierten Hydroxylaminen, speziell des α-Methyl-Hydroxylamins

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

R UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Heinrich Ohlendorf

cand. phil.

Tag der Promotion: 26. Juli 1920

Gedruckt in der Buchdruckerei von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Referenten:

Professor Dr. S. Gabriel

Professor Dr. E. Beckmann.

Meinen lieben Eltern.

Theoretischer Teil.

Ersetzt man die Wasserstoffatome des Hydroxylamins durch Alkyl, so sind theoretisch folgende Derivate möglich:

1. NH_2OR — O- oder α-Alkylhydroxylamine,
2. RNHOH — N- oder β-Alkylhydroxylamine,
3. RNHOR — O, N- oder α, β-Dialkylhydroxylamine,
4. R_2NOH — N, N- oder β, β-Dialkylhydroxylamine,
5. R_2NOR — O, N, N- oder α, β, β-Trialkylhydroxydroxylamine.

Alle diese von der Theorie geforderten Formen sind dargestellt worden. Außerdem gibt es noch Trialkyl-Derivate, die ebenfalls der Bruttoformel eines Hydroxylamins entsprechen, die aber als Trialkylaminoxyde entsprechend der Formel R_3NO aufzufassen sind.

Von aromatischen Verbindungen sind solche bekannt, in denen der Hydroxylaminrest in der Seitenkette des Benzolkerns haftet. Beispielsweise sind alle der Theorie nach möglichen fünf Benzylderivate des Hydroxylamins hergestellt worden[1].

Einfache Abkömmlinge des Hydroxylamins, welche einen Hydroxylaminrest in direkter Bindung mit einem aromatischen Kern enthalten, hat man erst in neuerer Zeit erhalten. Besonders zu erwähnen ist hier das β-Phenylhydroxylamin, das durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub entsteht[2].

Im Folgenden seien einige Darstellungsmethoden von monoalkylierten Hydroxylaminen, um die es sich ja auch in dieser Arbeit ausschließlich handelt, aufgeführt.

---

[1] Janny, Ber. **16**, 175 (u. andere).

[2] Bamberger, Ber. **27**, 1347. Wohl, Ber. **27**, 1432.

Es erscheint wohl als nächstliegend, das Hydroxylamin selbst zu alkylieren. Dies ist in der Tat durchgeführt worden. Stets werden aber auf diese Weise β-Verbindungen erhalten, auch ist das resultierende Produkt nicht einheitlich. Je nach den Bedingungen und der Art des verwendeten Alkylhalogenids verläuft die Reaktion etwas verschieden. Mit Äthyljodid beispielsweise werden die Alkylgruppen sukzessive eingeführt. Man erhält:

1. β-Äthylhydroxylamin[1] C_2H_5NHOH
2. β,β-Diäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_2NOH$.

Zuletzt lagert sich noch 1 Mol. Äthyljodid an unter Bildung von Triäthyl-oxy-ammoniumjodid[2] $(C_2H_5)_3 \cdot N\,(OH)J$.

Als weitere Methode für die Darstellung von β-Alkylhydroxylaminen hat man hauptsächlich noch die folgenden beiden zur Verfügung: Erstens entstehen sie aus gewissen Alkyläthern der aromatischen Aldoxime durch Spaltung. So erhält man β-Methylhydroxylamin durch Spaltung von Benz-syn-aldoxim-N-Methyläther oder besser m-Nitrobenz-syn-aldoxim-N-Methyläther mit Salzsäure[3]:

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix} N \cdot CH_3 \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot CHO + OH \cdot NH\,(CH_3).$$

β-Äthylhydroxylamin ist analog zu erhalten durch Spaltung von m-Nitro-benz-syn-aldoxim-N-Äthyläther. Zweitens erhält man sie durch elektrolytische Reduktion von Nitroparaffinen[4] in 10—15%iger alkoholischer Schwefelsäure an Nickelkathoden bei 15—20°: $CH_3NO_2 + H_2 = CH_3 \cdot NH \cdot OH + H_2O$.

Reduktion mit Zinnchlorür[5] oder Zinkstaub[6] führt ebenfalls zum Ziel.

---

[1] Hantzsch u. Hilland, Ber. **31**, 2065, 2658.
[2] Dunstan u. Goulding, Soc. **75**, 802; Lachman, Ber. **33**, 1025.
[3] Dittrich, Ber. **23**, 3598; Kjellin, Ber. **26**, 2382.
[4] Pierron, Bl. 3, **21**, 780.
[5] Hoffmann u. Victor Meyer: Ber. **24**, 3528.
[6] Bamberger, Ber. **27**, 1350; Beckmann, A. **365**, 204.

α-alkylierte Hydroxylamine sind zum erstenmale dargestellt worden von Lossen[1], kurz nachdem er das Hydroxylamin selbst entdeckt hatte. Er ging aus von der aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin entstehenden Benz-hydroxamsäure: $C_6H_5 \cdot C(:NOH)OH$:

$$C_6H_5 \cdot COCl + NH_2OH = C_6H_5C(:NOH)OH + HCl.$$

In diese wurde eine Äthylgruppe sowie die betreffende Alkylgruppe eingeführt und der Äthylbenzhydroxamsäurealkylester schließlich verseift:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C:NOC_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5 + C_2H_5ONH_2$$

Benzoesäureester, α-Äthylhydroxylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C:NOCH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5 + CH_3ONH_2$$

α-Methylhydroxylamin

Das Verfahren ist aber keineswegs so einfach, wie nach obigem Schema erscheinen mag. Die Herstellung von α-Methylhydroxylamin nach dem Lossenschen Verfahren geht z. B. in folgender Weise vor sich:

Hydroxylaminchlorhydrat wird zunächst in Di-benzhydroxamsäure $C_6H_5C(OH):NOCOC_6H_5$ übergeführt. Diese Säure wird unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gereinigt, in Barytwasser gelöst und aus der Lösung als Silbersalz gefällt. Das Silbersalz wird nacheinander in Di-benzhydroxamsäureäthylester $C_6H_5C(OC_2H_5):NOCOC_6H_5$, Äthylbenzhydroxamsäure $C_6H_5C(OC_2H_5):NOH$ und den Methylester der letzteren $C_6H_5C \cdot (OC_2H_5):NOCH_3$ übergeführt. Durch Verseifen mit Salzsäure wird aus dem Äthylbenzhydroxamsäuremethylester, wie oben angedeutet, Äthylbenzoat und α-Methylhydroxylaminchlorhydrat erhalten.

Ein anderer Weg, zu α-alkylierten Hydroxylaminen zu gelangen, ist die Spaltung von Alkyläthern des Benzaldoxims:

$$C_6H_5CH = NOR.$$

---

[1] A. **182**, 225 u. 223.

Petraczek hat solche Äther durch Behandeln von Benzaldoxim mit Natriumalkoholat und Jodalkyl zuerst dargestellt[1]. Die Alkylbenzaldoxime lassen sich durch Säuren spalten und es resultiert Benzaldehyd und das betreffende α-Alkylhydroxylamin

$$C_6H_5CH:NOR + H_2O = C_6H_5 \cdot COH + NH_2OCH_3.$$

Da durch oft wiederholtes Fraktionieren schon bei der Herstellung der Alkyläther und später bei der Verseifung derselben große Verluste entstehen, kommt diese Reaktion für die praktische Darstellung von α-substituierten Hydroxylaminen wohl kaum in Frage. Wirklich zu benutzen ist aber die erst beschriebene Methode, wie der amerikanische Forscher Biddle, welcher sie jedoch auch als schwierig und umständlich bezeichnet, einmal angibt[2].

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Traube wurden nun Versuche angestellt — unter Verwendung eines anorganischen leicht zugänglichen Derivates des Hydroxylamins, in dem die OH-Gruppe des letzteren erhalten ist — substituierte Hydroxylamine darzustellen. Dieses Derivat ist das von Fremy entdeckte, aus Sulfit und Nitrit leicht zu gewinnende neutrale sulfazotinsaure Kalium[3], welches von Raschig als Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium — entsprechend der Formel $HON(SO_3K)_2$ erkannt worden ist[4]. Dieses Hydroxylamindisulfosaure Salz, welches von Wasser schwer aufgenommen wird, löst sich leicht in einem Äquivalent Kalilauge, indem hierbei offenbar ein basisches Salz von der Zusammensetzung $KON(SO_3K)_2$ entsteht. Es ist in der Tat Raschig gelungen, eine dieser Formel entsprechende Verbindung aus einer alkalischen Lösung von Hydroxylamin-disulfosaurem Kalium zu gewinnen.

Es mußte nun in ihr das eine Kaliumatom, nämlich das der Gruppe KON zugehörige, sich leicht durch Alkyle

[1] Ber. **16**, 827.
[2] Amer. Chem. J. **33**, 62; C. 1905 I, 590.
[3] A. **56**, 328.
[4] A. **241**, 183.

austauschen lassen, indem man das Salz mit Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten behandelte.

Meine Versuche haben in der Tat gezeigt, daß eine auf diese Weise gewonnene Lösung von Basisch-Hydroxylamindisulfonsaurem Kalium sich sehr leicht mit Halogenalkyl und ebenso mit Dimethylsulfat umsetzt, und zwar hat sich hierbei herausgestellt, daß man das immerhin schwer darstellbare basische Salz nicht zu isolieren notwendig hat, sondern daß es genügt, die Lösung des sehr leicht zu gewinnenden Hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums in einem Äquivalent Kalilauge mit den eben genannten Alkylierungsmitteln zu behandeln.

Wie man das Hydroxylamin-disulfonsaure Kalium durch Säuren sehr leicht in Hydroxylamine und Schwefelsäure spalten kann, so mußten sich die in der NOH-Gruppe substituierten Hydroxylamin-disulfonsauren Salze leicht in Schwefelsäure und substituierte Hydroxylamine überführen lassen.

Läßt man Jodmethyl oder auch Dimethylsulfat auf das basische Hydroxylamindisulfonat einwirken, so erhält man den folgenden Formeln entsprechend als eine schön kristallisierende Verbindung das Methylhydroxylamin-disulfonsaure Kalium:

$$KON\begin{matrix}SO_3K\\S\end{matrix} + CH_3J = CH_3ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + KJ$$

$$KON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + (CH_3)_2SO_4 = CH_3ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + CH_3KSO_4.$$

Dies Salz ist ein recht beständiger Körper. In trockenem Zustande aufbewahrt, zeigt es — sofern es rein war — selbst nach Monaten keine Schwefelsäurereaktion. Es steht in dieser Beziehung ganz im Gegensatz zum Hydroxylamin-disulfonsauren Kalium, das nur einen Tag haltbar ist. Bewirkt ist diese Beständigkeit offenbar durch die Substituierung des leichtbeweglichen freien Wasserstoffatoms.

Versetzt man eine Lösung von Methyl-Hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium mit Bariumchlorid und etwas Salzsäure und erwärmt, so zeigt die Abscheidung von Bariumsulfat, daß eine gewisse Zersetzung des Salzes erfolgt sein muß, die übrigens auch ohne Säurezusatz beim Erwärmen eintritt. Die Lösung nimmt in diesem Falle saure Reaktion an durch entstehende freie Schwefelsäure. Der Vorgang kann sich aber nun nicht im Sinne der Gleichung

$$CH_3ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow CH_3ONH_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4$$

— wonach also der ganze Schwefel des Salzes als Schwefelsäure bezw. Kaliumsulfat in Lösung vorhanden sein müßte — abgespielt haben, denn, filtriert man vom ausgeschiedenen Bariumsulfat ab, so erfolgt beim Kochen des sauren Filtrats neue Fällung, die sehr bald stärker wird, es wird abermals $BaSO_4$ abgeschieden. Offenbar ist zuerst nur eine Sulfongruppe abgespalten (die andere also fester gebunden); wirklich gelingt es denn Methylhydroxylamin-monosulfonsaures Kalium zu isolieren, die Spaltung also nach folgender Gleichung durchzuführen:

$$CH_3ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + H_2O \longrightarrow CH_3ONHSO_3K + KHSO_4\,.$$

Auch das ist ein schön kristallisierendes Salz, welches sich vom Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kalium durch seine sehr viel größere Löslichkeit in Wasser unterscheidet.

Durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf Basisch-Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium konnte entsprechend gewonnen werden: Äthylhydroxylamin-disulfonsaures Kalium $C_2H_5ON(SO_3K)_2$ und durch Abspaltung einer Sulfongruppe in derselben Weise wie oben Äthylhydroxylamin-monosulfonsaures Kalium $C_2H_5 \cdot ONHSO_3K$.

Endlich habe ich noch 1 Mol. Epichlorhydrin mit Hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium in alkalischer Lösung zusammengebracht. Auch hier erfolgt die analoge Umsetzung:

$$CH_2\diagdown O\diagup CH \cdot CH_2 \cdot Cl + KON(SO_3K)_2$$
$$= CH_2\diagdown O\diagup CH \cdot CH_2 \cdot ON(SO_3K)_2 + KCl$$

und es resultiert Glycid-Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium. Auch dies Salz zeigt wie die entsprechenden vorigen Verbindungen die durch die beiden Sulfogruppen bedingten typischen Reaktionen.

Nach den bei Anwendung von Methyljodid, Dimethylsulfat und Epichlorhydrin erreichten Resultaten ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß ganz allgemein das Basisch-Hydroxylamin-disulfonsaure Kalium sich mit Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und wahrscheinlich auch mit Estern anderer anorganischer Säuren umsetzt unter Bildung von: Alkyl-Hydroxylamin-disulfonsauren Salzen. —

Während die Hydroxylamin-Disulfonsäure bei den Versuchen, sie zu isolieren, sofort zerfällt, ist die Hydroxylamin-Monosulfonsäure weit beständiger. Es gelang Raschig, sie in Form eines nicht kristallisierenden Sirups zu isolieren.

Es war nun von Interesse, im Vergleich hierzu Methylhydroxylaminsulfonsäure auf ihre Isolierbarkeit zu untersuchen, zumal es verlockend schien, auch einige Agentien auf die freie Säure einwirken zu lassen.

Es gelang mir in der Tat, Methylhydroxylamin-Sulfonsäure und Äthylhydroxylamin-Sulfonsäure durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen im Hochvakuum, — nach Ausfällen des Kaliums mittels Perchlorsäure — kristallisiert zu erhalten. CH_3-$ONHSO_3H$ bildet gröbere, $C_2H_5ONHSO_3H$ feinere Blättchen. In beiden Fällen sind aber die Kristalle außerordentlich zerfließlich, weshalb auf eine Analyse verzichtet werden mußte. Weiter zeigte sich, daß die gewonnenen Alkylhydroxylamin-Monosulfonsäuren ziemlich unbeständig waren. Eine Lösung von Methylhydroxylaminsulfonsäure gab mit Bariumchlorid sofort Fällung, die sich sehr bald vermehrte. Es gelang aber, aus der Lösung das Bariumsalz zu gewinnen, indem man sie mit Baryt neutralisierte.

Äthyl-Hydroxylamin-Monosulfonsäure scheint etwas beständiger zu sein. In einer Lösung dieser wurde die SO_3-Gruppe beim Kochen nicht gleich abgespalten, in saurer Lösung erfolgte die Abspaltung langsam, sofort trat sie erst ein, wenn man Nitritlösung zusetzte.

Die Zersetzung dieser Verbindungen erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3ONHSO_3H + 2\,H_2O = (CH_3ONH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2SO_4,$$

indem die Säure unter Wasseraufnahme in das betreffende schwefelsaure Alkylhydroxylamin übergeht.

Bei beiden Substanzen gelang es nicht, sie aus Alkohol umzukristallisieren, trotzdem sie in diesem leicht löslich sind. Auf Spezialversuche mit den freien Säuren wurde angesichts dieser Umstände dann auch verzichtet.

Es war nun die weitere Aufgabe, das alkylierte Hydroxylamin, welches auf die schon eben angedeutete Weise zu gewinnen sein mußte, aus den Spaltungsprodukten der Methylhydroxylaminsulfonsauren Salze zu isolieren.

Ich habe zunächst für diesen Zweck reines Hydroxylamindisulfonsaures Kalium in wässeriger schwach angesäuerter Lösung zersetzt:

$$CH_3ON(SO_3K)_2 + 2\,H_2O = CH_3ONH_2 \cdot H_2HO_4 + K_2SO_4.$$

Man hat wegen des zunächst entstehenden monosulfonsauren Salzes, das ja, wie früher erwähnt, sehr beständig ist, mehrere Stunden zu kochen, um den Prozeß quantitativ im Sinne der letzten Gleichung durchzuführen. Dem nach dem Eindampfen der so erhaltenen Lösung verbleibenden Rückstand entzieht man dann mit Alkohol das gebildete schwefelsaure Methylhydroxylamin, wobei das Kaliumsulfat zurückbleibt. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man ein Produkt, das nun nicht — wie man nach der Gleichung erwarten würde — aus saurem Sulfat besteht, sondern, wie die Analyse zeigt, aus einer Mischung von neutralem und saurem Salz. Es ist schwer zur Kristallisation zu bringen, da es sehr hygroskopisch ist.

Gewöhnlich erstarrt dies Produkt erst im Exsikkator über Schwefelsäure nach dem Impfen mit einem kleinen Kristall Versucht man es nun aus Alkohol umzukristallisieren, so bewirkt man eine Trennung der beiden Salze. Das saure Sulfat löst sich nämlich in letzterem sehr leicht und fällt nicht wieder aus, während die sich in Alkohol sehr schwer lösenden Kristalle des neutralen Sulfats in Form schöner glänzender Blättchen anschießen. Dies neutrale Salz habe ich später noch auf andere Weise, nämlich mit Hilfe der freien Base gewinnen können.

Die sauren Alkyl-Hydroxylaminsulfate scheinen allgemein in Alkohol sehr leicht löslich zu sein, auch Gürke[1] beispielsweise gibt von seinem nach der Methode von Lossen dargestellten sauren Äthyl-Hydroxylaminsulfat an, daß es äußerst leicht von diesem Lösungsmittel aufgenommen werde[1].

Um ein einheitliches Produkt ohne Verlust zu bekommen, wurde die aus den beiden Sulfaten bestehende Rohsubstanz in Wasser gelöst und die Lösung mit der ausreichenden Menge Bariumchlorid ausgefällt. Wurde nun das Filtrat vom Bariumsulfat im Vakuum eingedampft, so verblieb als Rückstand das Chlorhydrat, welches aus Alkohol sehr schön kristallisierte und ganz die schon von Lossen angegebenen Eigenschaften[2] besaß.

Seine Lösung reduziert Silbernitrat.

Sehr auffällig ist die Eigenschaft des Methylhydroxylamins, daß es gegen alkalische Kupferlösung beständig ist; selbst beim Kochen erfolgt keine Abscheidung von Kupferoxydul. In dieser Eigenschaft unterscheidet es sich von β-alkylierten Hydroxylaminen, die Fehlingsche Lösung reduzieren.

Die Herstellung von Äthyl-Hydroxylaminchlorhydrat gestaltet sich nach dem Lossenschen und einem etwas modifizierten Verfahren von Tiemann und Krüger[3] einfacher, als die des Methyl-Hydroxylaminchlorhydrats. Daher ist ersteres bekannter und hinreichender charakterisiert. Gürke[4] hat einige

[1] A. **205**, 275.
[2] A. **182**, 225; B. **16**, 827.
[3] Ber. XVIII, 737.
[4] A. **205**, 274.

seiner Salze dargestellt und die Base in wasserfreiem Zustande erhalten, und verschiedene andere Forscher haben aus Äthylhydroxylamin bereits Derivate hergestellt. Meine Arbeiten konnten sich deswegen — besonders auch, was die Einwirkung auf andere Verbindungen anbelangt — auf Methyl-Hydroxylamin beschränken.

Bei dem Versuche, das letztere in freiem Zustande zu gewinnen, führte der einfachste Weg — das Chlorhydrat mit Ätzkali zu zersetzen — zum Ziel. Dies gelang wohl deswegen, weil die wasserfreie Base bei verhältnismäßig tiefer Temperatur (49°) siedet, wobei Zerfall des Methyl-Hydroxylamins noch nicht erfolgt.

Methyl-Hydroxylamin ist eine leicht bewegliche brennbare Flüssigkeit. Sie mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther. Silberlösung reduziert sie augenblicklich in der Kälte. Mit Säuren vereinigt sie sich fast explosionsartig zu Salzen.

Von diesen ist besonders auffällig die Eigenschaft des Nitrats, welches auf etwa 300° erhitzt sehr heftig detoniert.

Da der Infreiheitsetzung der Base durch Alkali nichts im Wege stand, konnte man das ganze Verfahren der Gewinnung von Methyl-Hydroxylamin-Chlorhydrat noch vereinfachen.

Bei den bisherigen Versuchen hatte ich durch Spaltung von reinem Hydroxylamin-disulfonsauren Kalium schwefelsaures Hydroxylamin und aus diesem durch Umsetzen mit Bariumchlorid das Chlorhydrat gewonnen. Nunmehr wurde — ohne Reindarstellung des Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kaliums — das in Lösung befindliche methylierte Hydroxylamindisulfonsaure Kalium gespalten, das gebildete schwefelsaure Methyl-Hydroxylamin mit überschüssigem Alkali zersetzt und die freie Base durch Kochen der Lösung übergetrieben.

Arbeitet man nach diesem Verfahren, so erhält man nach dem Neutralisieren des Destillats mit Salzsäure und Eindampfen der Lösung das Chlorhydrat in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie, berechnet auf das angewendete Hydroxylamin-disulfonsaure Kalium.

Methylhydroxylamin wird damit zu einer leicht zugänglichen Substanz.

Über die Existenz α-alkylierter Nitroso-Hydroxylamine ist bis jetzt nichts bekannt geworden und auch die hier in dieser Richtung unternommenen Versuche führten zu keinem positiven Ergebnis. Wenn man Nitritlösung auf Methylhydroxylamin-Chlorhydrat wirken läßt, so tritt immer Gasbildung auf $-N_2O-$, wie ein glimmender Holzstab zeigt. Anstatt also nach der Gleichung:

$$CH_3ONH_2 + ONOH = CH_3ON : NOH + H_2O$$

den Monomethylester der untersalpetrigen Säure zu bekommen, dürfte der Vorgang gemäß der Gleichung:

$$CH_3ONH_2 + ONOH = CH_3OH + N_2O + H_2O$$

verlaufen. Nicht ausgeschlossen ist, daß das Nitroso-Methylhydroxylamin zunächst entsteht.

Nahm man statt des Chlorhydrats Methylhydroxylaminmonosulfonsaures Kalium oder die freie Säure, so erfolgte ebenfalls Gasentwicklung.

Erwähnt mag werden, daß von N-Alkylderivaten des Hydroxylamins Nitrosoderivate bekannt geworden sind.

Die von Frankland[1] entdeckte Dinitro-Äthylsäure, die sich bei der Zersetzung des Additionsproduktes von NO an Zinkäthyl mit Wasser bildet, ist wahrscheinlich als Nitroso-β-Äthylhydroxylamin anzusehen.

Auch die von W. Traube entdeckten Alkyliden-Diisonitramine[2]:

$$RCH(N_2O_2H)_2,$$

die als Dinitrosoderivate von gem. Dihydroxylaminparaffinen aufzufassen sind:

$$R \cdot CH\begin{matrix} N(NO)OH \\ N(NO)OH \end{matrix}$$

---

[1] Ber. **33**, 1024.

[2] Ann. **300**, 85ff.

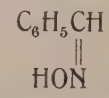
gehören zu dieser Klasse. Endlich aus der aromatischen Reihe Nitroso-β-Phenylhydroxylamin

$$C_6H_5N(NO)(OH).$$

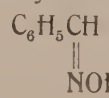
Weiter wurde das Verhalten von Methylhydroxylamin zu Aldehyden und Ketonen untersucht. Bei der ersteren Reaktion war zu erwarten, daß hierbei Ester von Oximen entstehen würden, die man vorher durch Methylierung der entsprechenden Oxime bereits gewonnen hatte.

Die bekannte Tatsache, daß Benzaldoxim in zwei sich in chemischer Hinsicht verschieden verhaltenden Formen vorkommt, ist nach Hantzsch und Werner[1] bedingt durch die räumliche Anordnung der Hydroxylgruppen am Stickstoff. Man unterscheidet so

Benzantialdoxim

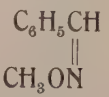


Benzsynaldoxim

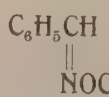


Die sich von den beiden Formen ableitenden Äther bezeichnet man dann auch entsprechend als Anti-Alkyläther und Synalkyläther:

I.

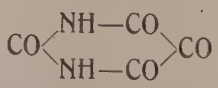


II.



Der von mir aus Benzaldehyd und Methylhydroxylamin dargestellte Benzaldoxim-O-Methyläther ist ein bei 190° siedendes Öl. Er ist identisch mit dem von Petraczek[2] durch Benzaldoxim, Natriumalkoholat und Jodmethyl gewonnenen Methyläther, ist ein Derivat der Antireihe und entspricht der Formel I.

Alloxan



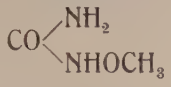
(als Keton geschrieben) mit Methylhydroxylamin zusammengebracht, gibt den Methylester der Iso-Nitroso-Barbitursäure

[1] Ber. **23**, 11.
[2] Ber. **16**, 826.

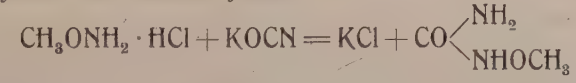
oder Violursäure. Es ist auffällig, daß der Ester nur wenig gefärbt ist, während die Salze dieser Säure bekanntlich durch lebhafte Färbung ausgezeichnet sind.

Guinchard[1], der vor längerer Zeit die Ursache der Bildung farbiger Salze studierte, gelangte auch zur Methyl-Violursäure und zwar, indem er das Silbersalz der Isonitrosobarbitursäure alkylierte. Seine Ausbeute war aber, wegen eines gleichzeitig entstandenen öligen Nebenprodukts, wie er angibt, nicht gut. Im übrigen konnte ich die von ihm gemachten Angaben über die Eigenschaften des Esters, insbesondere seine Kristallform und Löslichkeit, nur bestätigen.

Wenig bearbeitet ist die Klasse der Kohlensäurehydroxylaminderivate. Methoxylharnstoff:

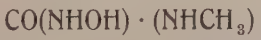


habe ich erhalten durch Umsetzung von Methylhydroxylamin-Chlorhydrat mit Kaliumcyanat:



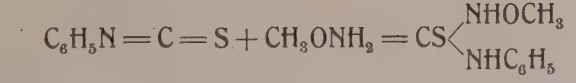
Man kann wohl zunächst Bildung von cyansaurem Methylhydroxylamin und dessen Umlagerung — analog der Bildung des gewöhnlichen Harnstoffs — annehmen.

Ein isomerer, am Stickstoff methylierter Körper



ist von Francesconi und Parrozzani erhalten worden aus Isocyansäureester und Hydroxylamin[2].

Geschwefelte Oxyharnstoffe kann man der folgenden Gleichung entsprechend durch Anlagerung von Hydroxylaminen an Senföle erhalten:



[1] Ber. **32**, 1740.

[2] Gaz. chim. Ital. **31**, II, 334—47; C. 1902 (I) 32.

Der von mir aus Phenylsenföl und Methylhydroxylamin dargestellte Phenyl-Methoxyl-Sulfoharnstoff war ebenfalls bisher noch nicht bekannt.

Auch alkylierte Oxyurethane sind mit α-Alkylhydroxylaminen direkt herstellbar [die bisherige Methode war, sie aus Hydroxylamin und Chlorkohlensäureester und Alkylieren[1] des daraus resultierenden Oxyurethans (in Form seines Kaliumsalzes) zu gewinnen]. Es sind farblose Öle, die unzersetzt destillieren. Sie lösen sich leicht in Äther, Alkohol und Wasser.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Methylhydroxylamin wird am besten in der Weise vorgenommen, daß man eine ätherische Lösung der wasserfreien Base mit dem Ester umsetzt, wobei die zur Absättigung des Cl dienende Menge der Base als Chlorhydrat zurückgewonnen werden kann:

$$CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,CH_3ONH_2 = CO\begin{matrix}NHOCH_3\\OC_2H_5\end{matrix} + CH_3ONH_2HCl.$$

Die Ausbeute an Methoxylurethan ist so nahezu quantitativ.

Nicht aber gelangt man zum Ziel, wenn man nach Schotten-Baumann 2 Mol. Alkali anwendet, da der Chlorkohlensäureester hierbei verseift wird.

Fügt man zu einer Mischung von konz. Kalilauge und Methylhydroxylamin Chloroform (am besten ohne Zusatz von Alkohol), so tritt starker Isonitrilgeruch auf. Versuche, etwa entstehendes Methyl-carbyloxim $C=NOCH_3$ zu isolieren, ergaben noch kein definitives Resultat. Gelänge auf diese Weise die Darstellung einer solchen Verbindung, so wäre das der beste Beweis für die von R. Scholl[2] und Nef[3] aufgestellte Konstitutionsformel der Knallsäure, wonach diese als das dem Kohlenoxyd entsprechende Oxim $C=NOH$ anzusprechen ist.

Bei den Versuchen, durch Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Schwefelkohlenstoff ein Oxysenföl zu gewinnen, gelang es, das Silbersalz einer Dithio-Oxy-Carbaminsäure zu isolieren.

[1] Jones, Am. **20**, 41.
[2] Ber. **23**, 3506.
[3] A. **280**, 303; Ber. **27**, 2817.

Normalerweise verläuft die Reaktion zwischen Amin und Schwefelkohlenstoff in folgender Weise:

$$\begin{matrix} C_2H_5NH_2 \\ C_2H_5NH_2 \end{matrix} + CS_2 = CS\begin{matrix} NH \cdot C_2H_5 \\ SNH_3 \end{matrix}$$

Das resultierende Alkyl-dithiocarbaminsaure Alkylammoniumsalz (unbeständig) versetzt man mit Quecksilber- oder Silbersalz:

$$2\,CS\begin{matrix} NH \cdot C_2H_5 \\ SNH_3(C_2H_5) \end{matrix} + 2\,AgNO_3 \longrightarrow 2\,CS\begin{matrix} NHC_2H_5 \\ SAg \end{matrix}$$

wodurch die entsprechenden schwerlöslichen Metallsalze der Dithiocarbaminsäure gefällt werden. Diese Salze, aus denen durch Destillation mit Wasserdampf die betreffenden Senföle gewonnen werden, können nicht analysiert werden, da sie leicht zerfallen:

$$2\,CS\begin{matrix} NH \cdot C_2H_5 \\ SAg \end{matrix} \longrightarrow 2\,CS = NC_2H_5 + Ag_2S + H_2S.$$

Das von mir gewonnene Silbersalz, welches ich zur Analyse gebracht habe, unterscheidet sich von vornherein von den aus Aminen gewonnenen dithiocarbaminsauren Salzen dadurch, daß es zwei Atome Silber im Molekül enthält. Man muß zur Erklärung dieser Tatsache annehmen, daß das am Stickstoff stehende Wasserstoffatom ebenfalls saure Eigenschaften hat und durch Ag ersetzt ist, entsprechend der Formel:

$$CS\begin{matrix} NAgOCH_3 \\ SAg \end{matrix}$$

Man hat darnach diese Verbindung als ein Methoxyl-dithiocarbaminsaures Silbersalz anzusprechen.

Von seinen Eigenschaften ist diejenige besonders bemerkenswert, daß es sich bei 40° unter Schwarzfärbung zersetzt, wobei stechend riechende Dämpfe und Öltropfen auftreten. Das Senföl selbst konnte noch nicht erhalten werden, ist aber wohl sicher durch Spaltung aus dem Silbersalz zu bekommen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Hydroxylamindisulfonsaures Kalium $HON(SO_3K)_2$ wurde nach einem von Raschig angegebenen Spezialverfahren[1] auf folgende Weise hergestellt:

In ein in Eis gekühltes Becherglas bringt man unter Umrühren nacheinander zusammen:

1 Mol. Natriumnitrit (in wenig Wasser gelöst),
400 g Eis,
1 Mol. Natriumbisulfit (bezw. 200 ccm der etwa $\frac{5}{n}$ Lösung des Handels),
40 ccm Eisessig,
120—130 g Chlorkalium.

Man hat die angegebene Reihenfolge zu beachten und tut gut, alles möglichst schnell zusammenzufügen. Beim Reiben der Glaswand fällt das Salz aus, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Es läßt sich aus 1%iger Kalilauge leicht umkristallisieren. Im allgemeinen erübrigte sich dies, da das Salz genügend rein ausfällt.

Hydroxylamindisulfonsaures Kalium hält sich in trockenem Zustande nicht länger als 24 Stunden. Es kann aber in alkalischer Lösung — in welcher es also als basisches Salz vorhanden ist — längere Zeit aufbewahrt werden.

Methyl-Hydroxylamindisulfonsaures Kalium.

$$CH_3ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix}$$

a) Darstellung mit Jodmethyl.

Hydroxylamindisulfonsaures Kalium wird in verdünnter Kalilauge gelöst. Auf 1 Mol. dieses Salzes kommt etwas mehr

[1] Ber. 1907, 4581.

als 1 Mol. Ätzkali, so daß in Lösung sicher das 3 Atome Kalium im Molekül enthaltende Kaliumsalz der Hydroxylamindisulfonsäure enthalten ist. Man fügt nun 1 Mol. Jodmethyl hinzu, das bei dauerndem Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen wird. Sind keine Öltröpfchen mehr zu sehen, was im Laufe von 24 Stunden der Fall zu sein pflegt, so filtriert man von der geringen Menge eines ausgefallenen Nebenproduktes ab und dampft die Lösung bis zur Kristallhaut im Vakuum ein. Bei der Abkühlung erfolgt dann weitere reichliche Abscheidung von Methylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium. Man befreit es durch Abnutschen von seiner Mutterlauge und bringt es auf Ton. Das so erhaltene Produkt ist natürlich noch mit dem beim Methylierungsprozeß entstehenden Kaliumjodid verunreinigt, auch zeigt es gewöhnlich eine geringe Schwefelsäurereaktion. Beides verschwindet nach dem Umkristallisieren aus wenig heißer verdünnter Ammoniaklösung. Das Salz schießt aus dieser völlig rein in schön ausgebildeten großen Tafeln mit rechtwinkligen Flächen an.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 50% der Theorie. Methyl-hydroxylamindisulfonsaures Kalium löst sich entsprechend seinem mehr anorganischen Charakter — es enthält zweimal die Gruppe KSO_3 —, nicht in Alkohol oder sonstigen organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Wie schon erwähnt, ist es vor dem Hydroxylamin-disulfonsauren Kalium durch seine ausgesprochen große Beständigkeit in trockenem Zustande ausgezeichnet. In wässeriger Lösung aber hat es die in ebenso charakteristischer Weise ausgeprägte Neigung, die eine Sulfonsäuregruppe leicht abzuspalten. Sofern die Lösung frei von Alkali war, braucht man nur eine Zeitlang in der Kälte stehen zu lassen oder ganz gelinde zu erwärmen, um diese Abspaltung zu bewirken; es entsteht dann das weiter unten zu beschreibende Methylhydroxylamin-monosulfonsaure Kalium. Die letzte Sulfogruppe wird auf diese Weise noch nicht abgespalten. Sie sitzt, wie schon früher gesagt, wesentlich fester.

Fügt man zu einer angesäuerten Lösung von Methylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium Nitritlösung, so wird das Molekül unter Entwicklung von N_2O und Abspaltung beider Sulfongruppen zerstört.

Schwer lösliche Salze der Methylhydroxylamin-disulfonsäure scheinen nicht zu existieren, denn auf Zusatz von Barium-, Blei- oder Silbersalz zu einer Lösung von Methylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium erfolgt keine Fällung.

Zur Schwefelbestimmung wurde das Salz mit rauchender Salpetersäure abgeraucht, der Überschuß dieser mit etwas verdünnter Salzsäure vertrieben und schließlich der Rückstand in Wasser gelöst und die Fällung mit Bariumchlorid vorgenommen.

Analyse:

$CH_3O_7NS_2K_2$.

577,4 mg Subst. gaben 23,5 ccm N (18°, 756 mm),
524,9 „ „ „ 70,6 mg CO_2,
52,0 mg H_2O,
264,8 „ „ „ 435,6 mg $BaSO_4$,
20,9 „ „ „ 126,6 mg K_2SO_4.

Ber.: 4,24% C; 1,07% H; 4,95% N; 27,60% K; 22,63% S,
Gef.: 3,67% C; 1,11% H; 4,69% N; 27,18% K; 22,59% S.

b) Darstellung mit Dimethylsulfat.

Die Alkylierung mit Dimethylsulfat verläuft allgemein sehr energisch. Auch im hier vorliegenden Fall wirkt dieser Ester rasch auf das basische Hydroxylamindisulfonat ein, wobei starke Erwärmung erfolgt. Aus diesem Grunde spaltet sich — wie man von vornherein vermuten konnte — in letzterem sehr leicht eine Sulfonsäuregruppe während des Prozesses ab, was sich durch eintretende saure Reaktion der Flüssigkeit sofort zeigt. Sobald die Lösung sauer reagiert, ist natürlich die Aussicht, zu Methylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium zu

kommen, hinfällig geworden. Man kann diesen Übelstand aber dadurch beseitigen, daß man mehr als die theoretische Menge Kalilauge anwendet und zwar ist, wie sich zeigte, für 1 Mol. Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium $1^1/_2$ Mol. Ätzkalilösung die gerade ausreichende Menge, um eine Spaltung des Ausgangssalzes zu verhindern. Immerhin hat man die Methylierung mit einiger Vorsicht vorzunehmen und verfährt etwa in folgender Weise:

In die hinreichend verdünnte Lösung des Basisch-Hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums (die verwendete Kalilauge war etwa 1 norm.) trägt man etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylsulfat allmählich ein, indem man sich beständig mittels Lackmus davon überzeugt, daß die Flüssigkeit auch noch alkalisch reagiert. Zum Schluß versetzt man eine Probe mit Bariumchlorid, um zu sehen, ob noch unalkyliertes Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium anwesend ist. Letzteres gibt nämlich mit Bariumchlorid in alkalischer Lösung ein schwer lösliches Salz, das als flockiger Niederschlag ausfällt, während das Salz der methylierten Säure leicht löslich ist. Erfolgte keine Fällung, so kann man die Lösung im Vakuum eindampfen. Der Rückstand ist mit dem bei diesem Verfahren entstehenden methylschwefelsauren Kalium verunreinigt. Er wird, wie oben, aus etwa $1^0/_0$iger Ammoniaklösung umkristallisiert, wobei das äußerst leicht in Wasser lösliche methylschwefelsaure Salz in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Ausbeute ist die gleiche wie oben.

Äthyl-Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium.

$$C_2H_5ON\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix}$$

Zur Herstellung dieses Salzes wurde das für die Gewinnung des Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kaliums zuletzt beschriebene Verfahren benutzt. Äthylhydroxylamin-disulfonsaures Kalium konnte also auf ganz analoge Weise durch Einwirkung von Schwefelsäurediäthylester auf Basisch-Hydroxyl-

amin-disulfonsaures Kalium gewonnen werden. Diäthylsulfat wirkt aber etwas träger ein als der Methylester.

Man löst genau wie oben Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium in der überschüssigen Menge etwa $\frac{1}{n}$-Kalilauge, so daß auf 1 Mol. des ersteren $1^1/_2$ Mol. Ätzkali kommen. Hiernach trägt man unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad etwas mehr als die berechnete Menge reines Diäthylsulfat ein. Man hat dabei in erhöhtem Maße darauf zu achten, daß die Lösung keine saure Reaktion annimmt, was sicher geschieht, wenn man zu stark erwärmt. Am Schluß der Reaktion macht man in der schon oben beschriebenen Weise mit Bariumchlorid die Probe auf Vollständigkeit der Äthylierung. Es darf kein Niederschlag erfolgen, da das Bariumsalz der äthylierten Hydroxylamindisulfonsäure ebenfalls leicht löslich ist. Man verfährt nun weiter wie beim Methylsalz und dampft die Lösung im Vakuum ein. Das rohe Produkt wird aus schwacher Kali- oder Ammoniaklösung umkristallisiert. Es schießt aus dieser das reine Äthylhydroxylamin-disulfonsaure Kalium in schönen zu Büscheln angeordneten Nadeln an. — In seinen Eigenschaften verhält sich das Salz ähnlich wie Methylhydroxylamin-disulfonsaures Kalium. Es ist leicht löslich in Wasser oder schwachen Alkalilösungen, nicht dagegen in Alkohol sowie sonstigen organischen Lösungsmitteln. In trockenem Zustande ist es ebenso beständig wie das methylierte disulfonsaure Salz und spaltet in wässeriger oder schwach saurer Lösung beim gelinden Erwärmen leicht eine Sulfonsäuregruppe ab; es geht dabei über in das beständigere weiter unten zu beschreibende Äthylhydroxylamin-monosulfonsaure Kalium. Auch von der Äthylhydroxylamin-disulfonsäure scheinen schwer lösliche Metallsalze nicht zu existieren, Äthylhydroxylamin-disulfonsaures Kalium gibt mit Bariumchlorid wie auch mit Blei- und Silberlösung keinen Niederschlag.

Die Schwefelbestimmung wurde in der beim Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kalium erörterten Weise vorgenommen.

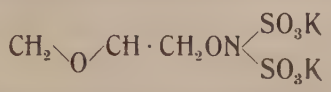
Analyse:

$C_2H_5O_7NS_2K_2$.

218,6 mg Subst. gaben 340,7 mg $BaSO_4$,
205 „ „ „ 60,5 mg CO_2, 37,0 mg H_2O,
212,6 „ „ „ 7,8 ccm N (17°, 762 mm),
207,8 „ „ „ 120,4 mg K_2SO_4.

Ber.: 8,07% C; 1,70% H; 4,71% N; 21,56% S; 26,30% K.
Gef.: 8,05% C; 2,02% H; 4,27% N; 21,41% S; 26,00% K.

Glycidhydroxylamin-disulfonsaures Kalium.



Weiter wurde Basisch-Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium mit dem als Epichlorhydrin bezeichneten Chlorwasserstoffester des Glycids zusammengebracht; dann wird — analog der Einwirkung von Jodmethyl — unter Bildung von KCl — der Glycidrest $CH_2\diagdown O\diagup CH \cdot CH_2$ in die Gruppe KON an die Stelle des Kaliums eingeführt. Um das Salz zu gewinnen, stellt man sich wieder zunächst eine Lösung des Basisch-Hydroxylamin-disulfonsauren Salzes her, indem man Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium in der äquivalenten Menge $\frac{1}{n}$-Kalilauge löst [auf 1 Mol. $HON(SO_3K)_2$ kommt 1 Mol. Ätzkali]. Nun fügt man die berechnete Menge Epichlorhydrin hinzu. Nach einigen Tagen ist die Umsetzung vollzogen (der Ester war schon vorher von der Lösung aufgenommen). Zur Abscheidung und Reinigung des Glycid-Hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums verfährt man im übrigen genau so, wie bei dem durch Jodmethyl gewonnenen Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kalium.

Es kristallisiert aus schwacher, heißer Alkalilösung in länglichen sechsseitigen Täfelchen. Diese lösen sich nicht in Alkohol oder sonstigen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Auch in seinem sonstigen Verhalten, speziell, was die Beständigkeit betrifft, sowie die Neigung, leicht eine Sulfonsäuregruppe — unter

Übergang in ein beständigeres monosulfonsaures Salz — abzuspalten, zeigt dies Salz keinen nennenswerten Unterschied zu dem bereits ausführlich beschriebenen Methyl- und Äthylhydroxylamin-disulfonsauren Kalium, und ich verweise auf das bei diesen beiden Verbindungen bereits Gesagte.

Analyse:

$C_3H_5O_8K_2S_2N$.

296,4 mg Subst. gaben 116,2 mg CO_2, 38,7 mg H_2O,
241,5 „ „ „ 8,6 ccm N (10°, 749 mm),
256,2 „ „ „ 374,7 mg $BaSO_4$,
361,5 „ „ „ 196,6 mg K_2SO_4.

Ber.: 11,07% C; 1,55% H; 4,30% N; 19,71% S; 24,03% K,
Gef.: 10,70% C; 1,46% H; 4,21% N; 20,09% S; 24,41% K.

Methylhydroxylamin-Monosulfonsäure und ihre Salze.

Will man kristallisiertes Methylhydroxylaminmonosulfonsaures Kalium

$CH_3ONH \cdot SO_3K$

gewinnen, so verfährt man so, daß man eine wässerige Lösung von Methylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium mit Mineralsäure eben ansäuert und kurze Zeit aufkocht. Die Reaktion geht dann nicht weiter als bis zur Abspaltung von einer Sulfonsäuregruppe. Das hierbei entstehende Methylhydroxylaminmonosulfonsaure Kalium verliert erst bei sehr viel längerem Kochen mit Mineralsäure seine zweite Sulfogruppe. Um aus der beim Aufkochen erhaltenen Flüssigkeit, welche nunmehr saures Kaliumsulfat neben dem monosulfonsauren Salz enthält, dies letztere zu isolieren, wurde folgende Methode, die auch noch in einem anderen unten zu beschreibenden analogen Fall benutzt wurde, angewendet:

Man fällt das gebildete Sulfat durch einen Überschuß von Barythydrat aus und entfernt das dann noch in Lösung befindliche Barium durch Zusatz von Ammoniumkarbonat. In der Lösung befindet sich jetzt neben dem Überschuß des

Ammoniumkarbonats außer Hydroxylamin-monosulfonsaurem Kalium nur noch Kaliumkarbonat. Dampft man die abfiltrierte Lösung ein, so kristallisiert das Hydroxylamin-monosulfonsaure Kalium aus, welches von der gering anhaftenden Menge Kaliumkarbonat durch Umkristallisieren leicht zu befreien ist. Das Monosalz kristallisiert in wundervollen perlmutterartig glänzenden Tafeln, die in Wasser äußerst leicht, in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind. Die große Beständigkeit des Salzes — auch in wässeriger Lösung — wurde schon mehrfach erwähnt. Die Sulfogruppe wird vollständig erst nach mehrstündigem Kochen in mineralsaurer Lösung abgespalten, wobei das betreffende Methylhydroxylaminsalz gebildet wird. Immerhin kann man die Abspaltung schon sichtbar machen, wenn man eine mit Bariumchlorid versetzte Lösung einige Zeit kocht, wobei die Flüssigkeit sich allmählich infolge des ausgeschiedenen Bariumsulfats trübt. Schwer lösliche Salze der Methylhydroxylaminmonosulfonsäure dürften wohl nicht existieren. Auf Zusatz von diesbezüglichen Salzlösungen bleibt auch eine konzentrierte Lösung von Methylhydroxylamin-sulfonsaurem Kalium klar.

Analyse:

CH_4O_4NSK.

182,9 mg Subst. gaben 47,0 mg CO_2 44,0 mg H_2O,
111,2 „ „ „ 8,2 ccm N (22°, 760 mm),
78 „ „ „ 112,2 mg $BaSO_4$,
99,6 „ „ „ 53,6 mg K_2SO_4.

Ber.: 7,27% C; 2,44% H; 8,48% N; 12,41% S; 23,67% K.
Gef.: 7,01% C; 2,69% H; 8,40% N; 19,76% S; 24,15% K.

Von hervorragendem Kristallisationsvermögen ist auch das Bariumsalz: $\begin{matrix} CH_3ONHSO_3 \\ CH_3ONHSO_3 \end{matrix}\!\!>\!\!Ba.$

Es ist zu gewinnen aus der gleich zu beschreibenden freien Säure durch Neutralisieren mit der äquivalenten Menge Baryt.

Bequemer stellt man es aber dar, indem man das Kaliumsalz mit Bariumperchlorat umsetzt. Das mit Kaliumperchlorat verunreinigte Salz kristallisiert man, da es in Wasser noch leichter löslich ist, als Methylhydroxylamin-sulfonsaures Kalium, um, indem man es in wenigen Tropfen Wasser löst und mit Alkohol versetzt bis zur beginnenden Kristallisation. Wenn man diese Operation mehrfach wiederholt, kann das Salz kaliumfrei in prachtvoll ausgebildeten langen Prismen erhalten werden. Diese sind etwas in Methylalkohol, kaum in Äthylalkohol löslich Von anderen organischen Lösungsmitteln werden sie nicht aufgenommen.

Kocht man eine Lösung des Salzes mit Mineralsäure, so zeigt sich die erwartete Abspaltung der Sulfogruppe nach einiger Zeit, indem Trübung der Flüssigkeit infolge des ausgeschiedenen Bariumsulfats erfolgt.

Ba- und S-Bestimmung.

Die Lösung des Salzes wird mit je einigen Kubikzentimetern Salzsäure und Nitritlösung (welche — wie beim Methylhydroxylamin-disulfonsauren Kalium beschrieben — das Molekül zerstört) versetzt und einige Stunden gekocht. Hierauf wird das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und zur Wägung gebracht. Da auf 1 Ba im Molekül 2 SO_3 kommen, kann nach der Bariumbestimmung das Filtrat noch zur Schwefelbestimmung verwendet werden.

Analyse:

$C_2H_8O_8N_2S_2Ba + 2H_2O$.

226,8 mg Subst. gaben 51,2 mg CO_2, 64,1 mg H_2O,
190,8 „ „ „ 11,0 ccm N (15°, 736 mm),
242,4 „ „ „ 135,0 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung),
132,2 „ $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung).

Ber.: 5,64% C; 2,84% H; 6,58% N; 32,28% Ba; 15,06% S,
Gef.: 6,16% C; 3,16% H; 6,55% N; 32,09% Ba; 15,30% S.

Zur Darstellung der freien Methylhydroxylamin-Monosulfonsäure löst man das Kaliumsalz in wenig Wasser und fällt

in der Kälte die Hauptmenge des Kaliums durch Zusatz der etwa berechneten Menge Perchlorsäure aus. Das Filtrat vom Kaliumperchlorat wird im Hochvakuum eingedampft. Man erhält zunächst einen Sirup, der aber nach Verlauf von einigen Stunden beim weiteren Verweilen im Hochvakuum teilweise erstarrt.

Die Kristalle sind farblose Blättchen, welche an der Luft sofort zerfließen. Sie lösen sich in Alkohol, lassen sich aber nicht aus diesem umkristallisieren. Von einer Analyse wurde daher abgesehen. Daß es sich aber wirklich um die freie Säure handelt, ist sicher, denn man konnte das Produkt durch Neutralisieren seiner wässerigen Lösung mit Kalilauge in das oben beschriebene Kaliumsalz überführen. Ebenso gelang auch — wie schon früher erwähnt — das Bariumsalz mit Hilfe der so gewonnenen freien Säure herzustellen. Methylhydroxylaminsulfonsäure geht sehr leicht — schon beim schwachen Erwärmen der wässerigen Lösung — unter Wasseraufnahme in schwefelsaures Methylhydroxylamin über.

Äthylhydroxylamin-Monosulfonsäure.

Das Kaliumsalz $C_2H_5ONHSO_3K$ wird ganz analog in der für das Methylhydroxylamin-sulfonsaure Kalium eben ausführlich beschriebenen Weise gewonnen und kristallisiert in glänzenden Täfelchen, die im Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich sind. In seinem Verhalten zeigt das Salz im Vergleich zu Methylhydroxylamin-sulfonsaurem Kalium keinen besonderen Unterschied. Auch Äthylhydroxylaminsulfonsäure scheint keine schwerlöslichen Metallsalze zu bilden.

Analyse:

$C_2H_6O_4NSK$.

156,8 mg Subst. gaben 75,2 mg CO_2, 49,4 mg H_2O,
153,4 „ „ „ 10,7 ccm N (20° 767 mm),
155,2 „ „ „ 197,4 mg $BaSO_4$,
228,9 „ „ „ 111,8 mg K_2SO_4.

Ber.: 13,40% C; 3,37% H; 7,82% N; 17,89% S; 21,81% K,
Gef.: 13,08% C; 3,53% H; 8,08% N; 17,47% S; 21,92% K.

Die freie Säure konnte ebenfalls kristallisiert erhalten werden, wenn man in der eben beschriebenen Weise in einer Lösung von Äthylhydroxylamin-monosulfonsaurem Kalium das Kalium mit Perchlorsäure ausfällte und die vom ausgeschiedenen $KClO_4$ befreite Lösung im Hochvakuum eindampfte. Die so erhaltenen Kristalle — farblose Blättchen — waren äußerst hygroskopisch und lösten sich in Alkohol. Sie wurden, da sie sich nicht umkristallisieren ließen, nicht zur Analyse gebracht. In wässeriger Lösung zeigte sich Äthylhydroxylaminsulfonsäure etwas beständiger als die Methylverbindung. Sonst war ihr Verhalten dem der Methylhydroxylaminsulfonsäure völlig analog.

α-Methylhydroxylamin.

Zur Gewinnung von Methylhydroxylamin aus dem oben beschriebenen disulfonsauren Salz löst man das reine Methylhydroxylamin-disulfonsaure Kalium in Wasser, fügt auf je 10 g Salz 5—10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht ca. 8 Stunden am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit ist auch die zweite Sulfogruppe praktisch vollkommen abgespalten. Jedenfalls darf, wenn man in einer Probe der Flüssigkeit die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ ausfällt, im Filtrat vom Bariumsulfat auf Zusatz von Nitrit keine Abscheidung von Bariumsulfat mehr erfolgen. Man engt nun die Lösung, welche jetzt nur noch saures Kaliumsulfat und schwefelsaures Methylhydroxylamin enthält, im Vakuum ein bis zur Trockne und zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus. Die nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende sirupöse Masse kristallisiert im Vakuum über Schwefelsäure aus, am besten, wenn man mit einem kleinen Kristall impft. Man bringt den sehr hygroskopischen Kristallbrei auf Ton. Nach dem Einziehen der Mutterlauge erscheinen — bei einigem Verweilen im Exsikkator — weiße gut ausgebildete Schuppen. Zur Analyse wurden sie von etwas abs. Alkohol aufgenommen, aus dieser Lösung mit Äther wieder gefällt und schließlich im Vakuum getrocknet. Wie die Analyse zeigt, bestanden sie aus einem Gemisch von neutralem und saurem Sulfat:

179,6 mg Subst. gaben 19 ccm N (24°, 760 mm),
189,4 „ „ „ 286,6 mg $BaSO_4$.

Ber.: für saures Sulfat 22,09% S; 9,65% N,
Gef.: 20,78% S; 11,93% N,
Ber.: für neutrales Sulfat 16,68% S; 14,58% N.

Man sieht, daß das saure Salz stark überwiegt. Brachte man dies Produkt aus absolutem Alkohol zur Kristallisation, so wurde das neutrale Sulfat gewonnen, das in Alkohol sehr schwer löslich ist, während das saure Salz hierbei in der Mutterlauge blieb, da es von Alkohol äußerst leicht aufgenommen wird.

Neutrales schwefelsaures Methylhydroxylamin habe ich später noch durch Sättigen von Schwefelsäure mit der freien Base gewinnen können, das Nähere darüber ist weiter unter gesagt.

Da man aus dem nach der eben beschriebenen Methode erhaltenen Gemisch der beiden Sulfate nur mit großem Verlust eine einheitliche Substanz gewinnen konnte, wurde das kristallisierte rohe Produkt in das Chlorhydrat übergeführt. Zu diesem Zweck wurde es in Wasser gelöst und in der Hitze mit der etwa äquivalenten Menge Bariumchlorid ausgefällt. Die vom Bariumsulfat abgenutschte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und mit heißem Alkohol aufgenommen. Aus diesem kristallisierte das so gewonnene Chlorhydrat in der Kälte in perlmutterglänzenden Schuppen, die — wie auch von dem nach der Lossenschen Methode hergestellten Salz angegeben ist — bei 149° schmelzen.

Methoxylaminchlorhydrat ist an der Luft etwas zerfließlich. Erhitzt man es im Röhrchen, so sublimiert es unter teilweiser Zersetzung. Es ist auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich und kann aus diesem durch Zusatz von Äther gefällt werden.

Alkalische Kupferlösung wird von Methylhydroxylamin nicht reduziert. Aus Silberlösung hingegen scheidet sich unter Schwarzfärbung auf Zusatz von Methoxylamin das Metall ab,

welches — wenn man schwach erwärmt — oft als schöner glänzender Spiegel erhalten wird.

Analyse:

CH_6ONCl.

152,0 mg Subst. gaben 78,5 mg CO_2, 96,7 mg H_2O,
158,8 „ „ „ 22,5 ccm N (15°, 763 mm),
126,5 „ „ „ 214,9 mg AgCl.

Ber.: 14,37% C; 7,24% H; 16,77% N; 42,46% Cl,
Gef.: 14,09% C; 7,12% H; 16,68% N; 42,03% Cl.

Wie sich später herausgestellt hat, kann man das Chlorhydrat in sehr viel einfacherer Weise auf folgende Art gewinnen: Basisch-Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium wird — wie oben genau beschrieben — mit Dimethylsulfat methyliert. Nun wird das in Lösung befindliche Methylhydroxylamin-disulfonsaure Kalium — ohne es zu isolieren — der Spaltung unterworfen. Man dampft zunächst die Lösung zur Hälfte ein und neutralisiert die überschüssige Menge Alkali mit Salzsäure. Dann fügt man noch soviel der lezteren hinzu, daß auf je 10 g Hydroxylamin-disulfonsaures Kalium 3 ccm kommen und kocht die Flüssigkeit 6 Stunden am Rückflußkühler. Nach der innerhalb dieser Zeit quantitativ verlaufenden Spaltung setzt man vorsichtig unter Eiskühlung die zur Neutralisation der gebildeten Schwefelsäure erforderlichen 2 Mol. Ätzkali hinzu und saugt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab. Setzt man nun noch die zum Übertreiben der Base notwendige Menge Kalilauge hinzu — man nimmt doppelt so viel als berechnet, also auf 1 Mol. $HON(SO_3K)_2$ 2 Mol. Ätzkali — so kann man aus dem Ölbad in eine Stocksche Vorlage, die mit der erforderlichen Menge Salzsäure beschickt ist, abdestillieren. Man steigert zum Schluß die Temperatur des Ölbads auf 140°. Die in der Vorlage befindliche Lösung des Chlorhydrats wird dann zur Gewinnung kristallisierten Salzes im Vakuum bis zur Trockne eingedampft (nimmt man das Einengen auf dem Wasserbad vor, so verschlechtert sich die Ausbeute bedeutend).

Man erhält so leicht 80% der theoretischen Menge an Chlorhydrat.

Zur Darstellung der wasserfreien Base versetzt man 1 Mol. Chlorhydrat vorsichtig mit 2 Mol. konz. Ätzkalilösung. Die Reaktion erfolgt augenblicklich unter starker Erwärmung, wobei das Methylhydroxylamin gasförmig entweicht. Die Dämpfe werden zur Entfernung des Wassers durch ein auf 60° erwärmtes mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet. Sie kondensieren sich dann leicht in einer in Kältemischung befindlichen Vorlage.

Die Base ist eine bei 49—50° siedende leicht bewegliche brennbare Flüssigkeit. Sie riecht unangenehm aminartig und micht sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther. Fehlingsche Lösung reduziert sie nicht, Silberlösung augenblicklich in der Kälte. Mit Säuren vereinigt sie sich explosionsartig zu Salzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

122, 5 mg Subst. gaben 30,2 ccm N (12°, 764 mm).

Ber.: 29,77% N,
Gef.: 29,45% N.

Das Nitrat $CH_3ONH_2HNO_3$ erhält man nach dem Eindampfen äquimolekularer Mengen von Methylhydroxylamin und Salpetersäure. Es kristallisiert nur im Exsikkator über Schwefelsäure, da es äußerst hygroskopisch ist. Aus wenig abs. Alkohol läßt es sich umkristallisieren. Man erhält dann schöne große Prismen.

Auf etwa 300° im Röhrchen erhitzt, explodiert das Salz unter starkem Knall.

Zur Analyse wurde es im Hochvakuum getrocknet:

$CH_6O_4N_2$.

143,6 mg Subst. gaben 58,0 mg CO_2, 71,8 mg H_2O,
91,0 „ „ „ 19,8 ccm N (18°, 759 mm).

Ber.: 10,90% C; 5,49% H; 25,45% N,
Gef.: 11,02% C; 5,60% H; 25,15% N.

Um das Pikrat zu gewinnen, versetzt man eine heiße, wässerige Lösung von Pikrinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylhydroxylaminlösung und dampft ein bis zur eben beginnenden Kristallisation. Man erhält so das mit 1 Mol. Wasser kristallisierende Salz in Form von schönen hellgelben Nadeln, die etwa bei 70° ihr Kristallwasser verlieren und bei 175° schmelzen. (Dampft man zu weit ein, so erscheinen die bräunlichen Kristalle des wasserfreien Salzes.)

Stickstoffbestimmung:

$C_7H_8O_8N_4 + H_2O$.

108,6 mg Subst. gaben 17,2 ccm N (14°, 778 mm).

Ber.: 19,05% N,

Gef.: 19,11% N.

Das neutrale Sulfat erhält man durch Sättigen von Schwefelsäure mit Methylhydroxylamin nach dem Eindampfen. Man kristallisiert es aus verdünntem Alkohol um und bekommt hellglänzende Schuppen. In absolutem Alkohol sind sie — im Gegensatz zum früher erwähnten sauren Salz — sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 144°.

Eine S-Bestimmung ergab folgende Werte:

$C_2H_{12}O_6N_2S$.

65,4 mg Subst. gaben 80,3 mg $BaSO_4$.

Ber.: 16,68% S,

Gef.: 16,86% S.

Das zuletzt beschriebene einfache Verfahren zur Gewinnung von Methylhydroxylamin ist nun auch zur Darstellung von Äthylhydroxylaminchlorhydrat $C_2H_5ONH_2HCl$ geeignet. Ich habe es in ganz analoger Weise durch Spaltung von Äthylhydroxylamin-disulfonsaurem Kalium (ohne letzteres zu isolieren) erhalten können. Der Schmelzpunkt des gewonnenen Salzes betrug 128°, was mit den Angaben von Lossen übereinstimmt. Auch sonst zeigte es keinen Unterschied zu den von

diesem Forscher angegebenen Eigenschaften. Eine Stickstoffbestimmung ergab den von der Theorie geforderten Wert:

C_2H_5ONCl.

64,5 mg Subst. gaben 8,0 ccm N (17°, 752 mm).

Ber.: 14,36% N,
Gef.: 14,27% N.

Anti-Methylbenzaldoxim

$$C_6H_5CH$$
$$\|$$
$$CH_3ON$$

Methylhydroxylamin reagiert mit Aldehyden unter Bildung von Aldoximäthern. Fügt man beispielsweise zu einer wässerigen Lösung von Methylhydroxylaminchlorhydrat die zur Infreiheitsetzung der Base nötige Menge konz. Kalilauge und die berechnete Menge Benzaldehyd (also auf 1 Mol. Chlorhydrat 1 Mol. Ätzkali und 1 Mol. Benzaldehyd), so vereinigt sich das Hydroxylamin mit dem Aldehyd. Die Reaktion verläuft in der Kälte. Nach 24 Stunden ist der Geruch des Benzaldehyds verschwunden, statt dessen tritt ein anderer esterartiger Geruch auf. Die Flüssigkeit, in welcher sich der Benzaldoximäther als ölige Abscheidung befindet, wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Kaliumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleibt ein angenehm aromatisch riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 191° destilliert. Es hat das Aussehen und die Eigenschaften des von Petraczek erhaltenen Produkts. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird es verseift, wobei wieder Benzaldehyd und Methylhydroxylamin entstehen.

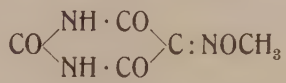
Analyse:

C_8H_9ON.

171,6 mg Subst. gaben 447,8 mg CO_2, 106,1 mg H_2O,
106,9 „ „ „ 9,6 ccm N (22°, 758 mm).

Ber.: 71,08% C; 6,71% H; 10,37% N,
Gef.: 71,19% C; 6,91% H; 10,19% N.

Die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Ketone wurde ebenfalls untersucht und zwar am Beispiel des als Keton aufzufassenden Alloxans. Auch diese Reaktion verläuft leicht und glatt, man gewinnt dann als Produkt der Vereinigung von Methylhydroxylamin und Alloxan eine methylierte Nitrosobarbitursäure, die man auch als Methylviolursäure



bezeichnen kann.

1 Mol. Methoxylaminchlorhydrat wird in wenig Wasser gelöst und die Base mit 1 Mol. nicht zu verdünnter Kalilauge in Freiheit gesetzt. Nun fügt man 1 Mol. in wenig Wasser gelöstes Alloxan hinzu und unterstützt die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Schließlich dampft man soweit ein, bis in der Hitze eben Kristallabscheidung eintritt, die beim Abkühlen dann in reichlichem Maße erfolgt. Man saugt die Mutterlauge ab und kristallisiert die erhaltene Substanz aus Alkohol um, wobei man hellgelbe Blättchen erhält, die — wie auch Guinchard angibt — zwischen 258—265° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich ziemlich schwer in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol, Ligroin und sonstigen organischen Lösungsmitteln mit schwach gelblicher Farbe.

Bei der Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung mußte man große Vorsicht anwenden, um das während der Verbrennung entstehende Kohlenmonoxyd auch vollkommen zu oxydieren.

Analyse:

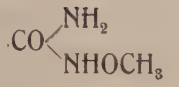
$C_5H_5O_4N_3$.

113,0 mg Subst. gaben 144,9 mg CO_2, 25,7 mg H_2O,
69,4 „ „ „ 14,9 ccm N (21°, 755,5 mm).

Ber.: 35,08% C; 2,94% H; 24,56% N,
Gef.: 34,98% C; 2,54% H; 24,47% N.

Methylhydroxylamin zeigt nun auch die durch seinen Charakter als Amin bedingte Reaktion, sich mit Cyansäure zu einem Harnstoff zu vereinigen.

Methoxylharnstoff:



wird auf folgende Weise gewonnen: Man löst 1 Mol. Methylhydroxylaminchlorhydrat in etwas Wasser, fügt 1 Mol. reines Kaliumcyanat hinzu und kocht einige Minuten. Die Reaktion ist dann vollzogen und die Lösung enthält den durch das gleichzeitig gebildete Chlorkalium verunreinigten Methoxylharnstoff. Man dampft nun ein, bis sich Kaliumchlorid abscheidet, läßt abkühlen und entfernt die Hauptmenge des letzteren durch Abnutschen. Hiernach engt man das Filtrat vom Kaliumchlorid weiter ein bis zur Trockne und nimmt den nur noch wenig verunreinigten Methoxylharnstoff mit wenig heißem Alkohol auf. In der Kälte kristallisiert die Substanz dann in gut ausgebildeten langen Prismen, die in schönen Rosetten angeordnet sind, aus. Die Kristalle schmelzen bei 82—83°. Sie lösen sich außer in Alkohol auch in Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther, nicht dagegen in Äther.

Analyse:

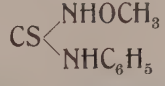
$C_2H_6O_2N_2$.

167,9 mg Subst. gaben 165,6 mg CO_2, 102,9 mg H_2O,
74,2 „ „ „ 19,2 ccm N (12°, 760 mm).

Ber.: 26,65% C; 6,71% H; 31,11% N,
Gef.: 26,91% C; 6,86% H; 30,75% N.

Wie ferner gefunden wurde, verbindet sich Methylhydroxylamin leicht auch mit Senfölen zu schön kristallisierenden Methoxyl-Thioharnstoffen.

Phenyl-Methoxyl-Thioharnstoff:



erhält man, wenn man Phenylsenföl mit einer wässerigen Lösung von Methylhydroxylamin zur Reaktion bringt, wobei sich das Senföl anlagert.

Es wird 1 Mol. in wenig Wasser gelöstes Methoxylaminchlorhydrat zur Infreiheitsetzung der Base mit 1 Mol. etwa $\frac{2}{n}$-Kalilauge zusammengebracht und hiernach das Phenylsenföl hinzugesetzt. Schon nach einiger Zeit erstarrt das Öl, ohne daß man zu erwärmen braucht, zu einem Kristallkuchen des Oxythioharnstoffs. Nach Verlauf von 24 Stunden ist gewöhnlich der Geruch des Senföls verschwunden. Man saugt hierauf scharf von der Mutterlauge ab, bringt die Substanz auf Ton und kristallisiert sie schließlich aus heißem Alkohol, in dem sie sich leicht löst, um. In der Kälte erhält man dann in guter Ausbeute schwachgelbliche Nadeln, die bei 116° schmelzen. Sie sind außer in Alkohol und Kalilauge auch in Chloroform leicht löslich, nicht dagegen in Wasser.

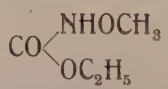
Analyse:

$C_8H_{10}ON_2S$.

129,5 mg Subst. gaben 251,0 mg CO_2, 71,3 mg H_2O,
66,7 „ „ „ 8,8 ccm N (13°, 752 mm).

Ber.: 52,71% C; 5,53% H; 15,37% N,
Gef.: 52,88% C; 6,16% H; 15,44% N.

Durch Säurechloride kann im Methylhydroxylamin ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch das betreffende Acyl ersetzt werden. Um mittels Chlorkohlensäureester die Gruppe C_2H_5OCO— in das Methylhydroxylamin einzuführen, also Methoxylurethan



zu gewinnen, wurde folgendermaßen verfahren:

Man läßt die in der sechsfachen Menge Äther gelöste wasserfreie Base langsam zu Chlorkohlensäureester tropfen. Auf 1 Mol. des letzteren kommen 2 Mol. Base. Da die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur zu stürmisch verläuft, steht das Reaktionsgefäß in Kältemischung. Es bildet sich augenblicklich ein Niederschlag von Methoxylaminchlorhydrat und das entstandene Oxyurethan wird vom Äther aufgenommen.

Man filtriert vom salzsauren Salz ab und äthert die Fällung nochmals aus. Nach dem Abdunsten des Äthers erhält man ein schwach aromatisch riechendes Öl, das die von Jones angegebenen Eigenschaften des nach seiner Methode dargestellten Methoxylurethans besitzt. Es siedet wie dieses zwischen 186—188° und löst sich leicht in Äther, Alkohol und Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

216,7 mg Subst. gaben 22,6 ccm N (17°, 753 mm).

Ber.: 11,76% N,
Gef.: 12,02% N.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Methoxylamin.

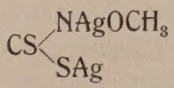
Fügt man in einem Gefäß, das in Kältemischung steht, zu 1 Mol. in wasserfreiem Äther gelösten Methylhydroxylamin $^1/_2$ Mol. Schwefelkohlenstoff, so vereinigt sich der letztere mit dem Methoxylamin und es erscheint alsbald ein Öl, das, gießt man den Äther ab, bisweilen kristallinisch erstarrt. Bei dem Versuche, es zu isolieren, zersetzt es sich aber spontan unter starker Erwärmung. In alkoholischer Lösung ist es nun einige Zeit haltbar. Man kann dann aus einer solchen mittels Silber-, Eisen- oder Quecksilberlösung Metallsalze fällen.

In sehr guter Ausbeute erhält man das Silbersalz, das auf Zusatz von Silbernitrat zu der alkoholischen Lösung des Öls als gelbe, käseartige Masse fällt. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser und wenig Salpetersäure gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

186,3 mg Subst. gaben 44,8 mg CO_2, 16,7 mg H_2O,
142,2 „ „ „ 5,6 ccm N (13°, 765 mm),
129,6 „ „ „ 85 mg Ag,
99,6 „ „ „ 124,4 mg $BaSO_4$.

Ber.: 7,13% C; 0,90% H; 4,16% N; 19,03% S; 64,04% Ag,
Gef.: 6,56% C; 1,00% H; 4,63% N; 17,15% S; 65,59% Ag.

Diese stimmen also annähernd auf ein der Konstitution



entsprechendes Methoxyl-dithiocarbaminsaures Silbersalz von der Bruttoformel $C_2H_3ONS_2Ag_2$.

Auf 40° im Röhrchen erhitzt verpufft das Salz, wobei Öltropfen und stechend riechende Dämpfe auftreten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor W. Traube für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Friedrich Wilhelm Ohlendorf, wurde als Sohn des Hofbesitzers Heinrich Ohlendorf und seiner Ehefrau Martha geb. Loges am 4. Juli 1895 zu Hoheneggelsen (Provinz Hannover) geboren und bin evang. Konfession. Ich besuchte zunächst die Volksschule in Hoheneggelsen, von 1906 an die Privatschule zu Bettrum (Hannover) und darauf von 1909 an das Gymnasium Andreanum in Hildesheim, das ich August 1914 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Bei Ausbruch des Krieges trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Inf.-Rgt. 79 zu Hildesheim ein, wurde aber nach einem Vierteljahr wegen eines Herzleidens aus dem Heeresdienst entlassen. Nach längerer Krankheit nahm ich im Sommer 1915 meine Studien auf. Ich studierte in Göttingen Naturwissenschaften bis Michaelis 1916. Nach dieser Zeit widmete ich mich in Berlin am I. Chemischen Institut der Universität dem Studium der Chemie. Im Februar 1918 legte ich das anorganische und im Juli 1918 das organische Verbandsexamen daselbst ab. Von Herbst 1918 bis Ende 1919 war ich als Privatassistent des Herrn Professor W. Traube in dessen Laboratorium beschäftigt und führte während dieser Zeit auch den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit aus.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Berthold, Borsche, Büsgen, Ehlers, Dürken, Hoffmann, Husserl, Littmann, v. Traubenberg, Riecke, Schmid, Windaus.

In Berlin: Dessoir, Fischer, Fleischer, Gabriel, Grunmach, v. Harnack, Gräbner, Posner, Traube, Wichelhaus. Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.